

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 617 079 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94103959.6

(51) Int. Cl.⁵: **C08K 5/521, C08K 5/5333,
C08L 75/04**

(22) Anmeldetag: 15.03.94

(30) Priorität: 22.03.93 DE 4309194

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.94 Patentblatt 94/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: Elastogran GmbH
Postfach 1140
D-49440 Lemförde (DE)

(72) Erfinder: Hackl, Christa
An der Buddemuehle 8
D-49152 Bad Essen (DE)
Erfinder: Lehrich, Friedhelm, Dr.
Stoltingstrasse 10
D-49448 Lemförde (DE)
Erfinder: Bittner, Gerhard, Dr.
Lohneufer 36
D-49356 Diepholz (DE)

(74) Vertreter: Karau, Wolfgang, Dr.
BASF Aktiengesellschaft,
Patentabteilung ZDX - C 6
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(54) Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) Die Erfindung betrifft selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane, die als Flammenschutzmittel ein oder mehrere organische Phosphate und/oder ein oder mehrere organische Phosphonate, vorzugsweise in Mischung zusammen mit Melaminderivaten, enthalten.

EP 0 617 079 A2

Die Erfindung betrifft selbstverlöschende, mindestens ein Flammenschutzmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe und/oder Hilfsmittel enthaltende thermoplastische Polyurethane sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von

- a) organischen und/oder modifizierten organischen Diisocyanaten mit
- 5 b) höhermolekularen, im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls
- c) difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart
- d) mindestens eines Flammenschutzmittels,
- e) mindestens eines Katalysators sowie gegebenenfalls
- f) weiterer Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe.

10 Die Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen (TPU) ist bekannt und wird in zahlreichen Patent- und Literaturpublikationen beschrieben.

Beispielhaft genannt sei das Kunststoff-Handbuch, Band VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag, München, 1. Auflage, 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, und 2. Auflage, 1983, herausgegeben von Dr. G. Oertel.

15 Zur Herstellung von TPU können die an sich bekannten, insbesondere difunktionellen Aufbaukomponenten Verwendung finden. Beispielhaft genannt seien höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen, die die sogenannte Weichphase bilden, z.B. Polyoxyalkylen-glykole, wie Polyoxypropylen-, Polyoxyethylen-, Polyoxypenten-polyoxyethylen-, Polyoxybutylen-, Polyoxybutylen-polyoxyethylen- oder Polyorybutylen-polyoxypropylen-glykole oder Polyesterdiole wie Alkandiol-polyadipate; aromatische oder aliphatische Diisocyanate, wie z.B. 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI); und niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel zur Bildung der Hartsegmente, z.B. Alkandiole oder Dialkylen-glykole, wie z.B. 1,4-Butandiol oder Diethylenglykol.

Ein Nachteil der TPU ist ihre leichte Entflammbarkeit. Zur Verminderung dieses Nachteils werden den TPU Flammenschutzmittel, wie beispielsweise halogenhaltige Verbindungen, einverleibt. Der Zusatz dieser 25 Produkte wirkt sich jedoch vielfach negativ auf die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen TPU-Formmassen aus. Auch sind aufgrund der korrosiven Wirkung der halogenhaltigen Substanzen halogenfreie selbstverlöschende TPU-Formmassen erstrebenswert.

Zur Flammfestausrüstung von Polyurethan-Schaumstoffen ist bereits der Einsatz von Melamin oder Melamin-Derivaten als Flammenschutzmittel vorgeschlagen worden (vgl. unter anderem US-A-4 221 875, US- 30 A-4 258 141, US-A-4 293 657, JP-A-79/75 629. DE-A-40 05 373, EP-A-389 768 und EP-A-352 528).

In der JP-A-79/85 242 wird der Einsatz von Melamincyanurat als Flammenschutzmittel unter anderem auch für TPU angesprochen.

Darüber hinaus sind eine Vielzahl von anderen halogenfreien Verbindungen, zum Beispiel verschiedenartiger Phosphor-Verbindungen, zur Flammfestausrüstung von thermoplastischen Polymerisaten, wie z.B. 35 Polystyrol oder Polyolefinen, vorgeschlagen worden. Der Einsatz vieler dieser halogenfreien Flammenschutzmittel des Standes der Technik in TPU führt dazu, daß die Temperaturbeständigkeit des TPU während der Verarbeitung nicht ausreichend ist und Zersetzungserscheinungen auftreten, wodurch ein starker Abfall der mechanischen Eigenschaften des TPU gegeben ist.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane aufzuzeigen, die keine halogenhaltigen Flammenschutzmittel enthalten, nach Entzündung mit einer heißen Flamme in wenigen Sekunden nicht brennend verlöschen und nicht bzw. nicht brennend abtropfen und dabei gleichzeitig gute mechanische und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Flammfestausrüstung der TPU organische Phosphate und/oder organische Phosphonate als solche oder insbesondere auch in Mischung mit 45 Melaminderivaten eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane, die mindestens ein Flammenschutzmittel sowie gegebenenfalls weitere an sich übliche Zusatzstoffe und/ oder Hilfsmittel enthalten, wobei sie als Flammenschutzmittel mindestens ein organisches Phosphat und/oder mindestens ein organisches Phosphonat enthalten. In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung 50 enthalten die selbstverlöschenden thermoplastischen Polyurethane neben den organischen Phosphaten und/ oder organischen Phosphonaten als Flammenschutzmittel zusätzlich noch mindestens ein Melaminderivat, wie z.B. Melamincyanurat.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von selbstverlöschenden thermoplastischen Polyurethanen durch Umsetzung von

- 55 a) organischen und/oder modifizierten organischen Diisocyanaten mit
- b) höhermolekularen, insbesondere im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls
- c) Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart

- d) mindestens eines Flammenschutzmittels,
- e) mindestens eines Katalysators sowie gegebenenfalls
- f) weiterer Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Flammenschutzmittel (d) mindestens ein organisches Phosphat und/oder mindestens ein organisches Phosphonat oder Mischungen hiervon mit Melaminderivaten verwendet werden.

Die thermoplastischen Polyurethane werden im Rahmen dieser Erfindung auch kurz TPU genannt. Es handelt sich hierbei um die an sich bekannten, im wesentlichen linearen, thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethane.

Es war überraschend und in keiner Weise vorhersehbar, daß durch das Einarbeiten von organischen Phosphaten und/oder organischen Phosphonaten in TPU nicht nur selbstverlöschende Formmassen erhalten, sondern daß dabei die mechanischen und wichtigen verarbeitungs- und anwendungstechnischen Eigenschaften der TPU nicht negativ beeinflußt werden.

Für die erfindungsgemäße Flammfestausrüstung eignen sich prinzipiell alle an sich bekannten TPU, die nach den an sich üblichen Verfahren hergestellt werden können. Besonders vorteilhafte Ergebnisse haben sich bei den Polyester-TPU ergeben.

Zu den erfindungsgemäßen TPU und ihren Aufbaukomponenten a) bis f) ist im einzelnen folgendes auszuführen:

a) als organische und/oder modifizierte organische Diisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische oder vorzugsweise aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat-1,6, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4 oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten aliphatischen Diisocyanate; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische; und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylen-diisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-1,2, Gemische aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diisocyanatodiphenylethan-1,2, vorteilhafterweise solche mit einem 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-1,2-Gehalt von mindestens 95 Gew.%, und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.% und insbesondere im wesentlichen reines 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat.

Die organischen Diisocyanate können gegebenenfalls in untergeordneten Mengen, z.B. in Mengen bis zu 3 Mol.%, vorzugsweise bis zu 1 Mol%, bezogen auf das organische Diisocyanat, durch ein tri- oder höherfunktionelles Polyisocyanat ersetzt werden, wobei dessen Menge jedoch so begrenzt werden muß, daß noch thermoplastisch verarbeitbare Polyurethane erhalten werden. Eine größere Menge an derartigen mehr als difunktionellen Isocyanaten wird zweckmäßigerweise durch die Mitverwendung von weniger als difunktionellen Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen ausgeglichen, so daß eine zu weit gehende chemische Vernetzung des Polyurethans vermieden wird. Beispiele für mehr als difunktionelle Isocyanate sind Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten, sog. Roh-MDI, sowie flüssige, mit Isocyanurat-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Carbodiimidgruppen modifizierte 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate.

Als geeignete monofunktionelle Verbindungen mit reaktivem Wasserstoffatom, die auch als Molekulargewichtsregler verwendbar sind, seien z.B. genannt: Monoamine wie z.B. Butyl-, Dibutyl-, Octyl-, Stearyl-, N-Methylstearylamin, Pyrrolidon, Piperidin und Cyclohexylamin, und Monoalkohole wie z.B. Butanol, Amylalkohol, 1-Ethylhexanol, Octanol, Dodecanol, Cyclohexanol und Ethylenglykolmonoether.

b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 eignen sich Polyetherdiole und insbesondere Polyesterdiole. Eingesetzt wird beispielsweise Polybutadiendiol, mit dem auch gute Ergebnisse bei der Herstellung von vernetzbaren TPU erzielt werden. In Betracht kommen daneben auch andere hydroxylgruppenhaltige Polymere mit Ether- oder Estergruppen in der Polymerkette, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene, und vor allem wasserunlösliche Formale, z.B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung. Die Polyhydroxylverbindungen sollten zumindest überwiegend linear sein und müssen im Sinne der Isocyanatreaktion im wesentlichen difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherdiole können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 3, vorzugsweise 2, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a., oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid und insbesondere bevorzugt Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure und/oder Glutarsäure, Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Alkylalkanolamine, N-Alkyl-dialkanolamine, wie z.B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und vorzugsweise zweiwertige, gegebenenfalls Etherbrücken gebunden enthaltende Alkohole, wie z.B. Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Diethylenglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Dipropylenglykol, 2-Methylpentandiol-1,5 und 2-Ethyl-butandiol-1,4. Die Startermoleküle können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Vorzugsweise verwendet werden Polyetherole aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, in denen mehr als 50 %, vorzugsweise 60 bis 80 % der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist. Derartige Polyetherole können erhalten werden, indem man z.B. an das Startermolekül zunächst das 1,2-Propylenoxid und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte 1,2-Propylenoxid im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte 1,2-Propylenoxid und dann den Rest des Ethylenoxids an das Startermolekül anpolymerisiert.

Insbesondere geeignet sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans.

Die im wesentlichen linearen Polyetherole besitzen üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000, vorzugsweise 600 bis 6000 und insbesondere 800 bis 3500, wobei die Polyoxytetramethylenglykole bevorzugt Molekulargewichte von 500 bis 2800 aufweisen. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyesterdiole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 6, Kohlenstoffatomen und Diolen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäuremono- oder -diester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäuredichloride zu verwenden. Beispiele für die Dirole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die Dirole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6; Kondensationsprodukte von ω -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituiertem ω -Caprolacton.

Als Polyesterdiole vorzugsweise verwendet werden Ethandiolpolyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-1,4-butandiol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate und Polycaprolactone.

Die Polyesterdiole besitzen in der Regel Molekulargewichte von 500 bis 6000, vorzugsweise von 800 bis 3500.

c) Als Kettenverlängerungsmittel mit Molekulargewichten im allgemeinen von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 300, kommen vorzugsweise aliphatische Dirole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere Butandiol-1,4 in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder -butandiol-1,4 und Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z.B. 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon sowie Polytet-

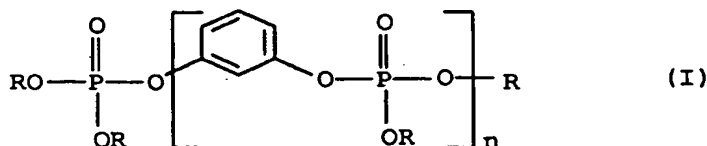
ramethylenglykole mit Molekulargewichten von 162 bis 378.

Zur Einstellung von Härte und Schmelzindex der TPU können die eingesetzten Mengen der Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden, wobei die Härte und die Schmelzviskosität mit zunehmendem Gehalt an Kettenverlängerungsmittel (c) ansteigt, während der Schmelzindex abnimmt.

Zur Herstellung von weicheren TPU, z.B. solchen mit einer Härte Shore A von kleiner als 95, vorzugsweise von 95 bis 75 Shore A, können beispielsweise die im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen (b) und Diole (c) vorteilhafterweise in Molverhältnissen von 1:1 bis 1:5, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:4,5 verwendet werden, so daß die resultierenden Mischungen aus (b) und (c) ein Hydroxyläquivalentgewicht von größer als 200, und insbesondere von 230 bis 450, besitzen, während zur Herstellung von härteren TPU, z.B. solchen mit einer Härte Shore A von größer als 98, vorzugsweise von 55 bis 75 Shore D, die Molverhältnisse von (b) : (c) im Bereich von 1:5,5 bis 1:15, vorzugsweise von 1:6 bis 1:12, liegen, so daß die erhaltenen Mischungen aus (b) und (c) ein Hydroxyläquivalentgewicht von 110 bis 200, vorzugsweise von 120 bis 180, aufweisen.

d) Als Flammenschutzmittel werden erfindungsgemäß organische Phosphate und/oder organische Phosphonate eingesetzt.

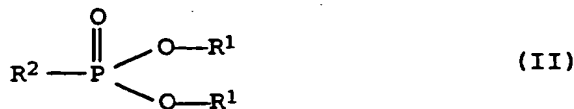
Bei den organischen Phosphaten handelt es sich um die Ester, insbesondere die Triester, der Phosphorsäure, wie Trialkylphosphate und insbesondere Triarylphosphate, wie zum Beispiel Triphenylphosphat. Bevorzugt werden erfindungsgemäß als Flammenschutzmittel für die TPU Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I)



verwendet, wobei R für, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen steht und n = 1 bis 15 bedeutet.

Steht R in der allgemeinen Formel (I) für einen Alkylrest, kommen insbesondere solche Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht. Als Beispiel für die Cycloalkylgruppen sei der Cyclohexyl-Rest genannt. Bevorzugt werden solche Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, bei denen R = Phenyl oder alkylsubstituiertes Phenyl bedeutet. n ist in der allgemeinen Formel (I) insbesondere 1 oder liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 3 bis 6. Als Beispiele für die bevorzugten Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I) seien das 1,3-Phenylene-bis-(diphenyl)phosphat, das 1,3-Phenylene-bis-(dixylenyl)phosphat sowie die entsprechenden oligomeren Produkte mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad von n = 3 bis 6 genannt.

Bei den organischen Phosphonaten handelt es sich um die Ester der Phosphonsäure, insbesondere die Diester von Alkyl- oder Phenylphosphonsäuren. Beispielhaft für die erfindungsgemäß als Flammschutzmittel einzusetzenden Phosphonsäureester seien die Phosphonate der allgemeinen Formel (II)

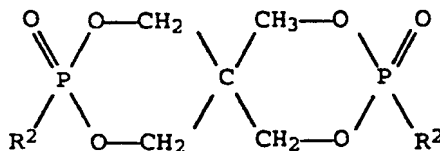


angeführt, wobei

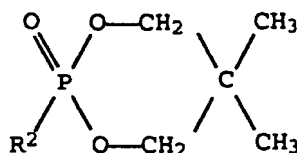
R¹ für gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen steht, wobei die beiden Reste R¹ auch cyclisch miteinander verknüpft sein können und

R² : für einen, gegebenenfalls substituierten, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest steht.

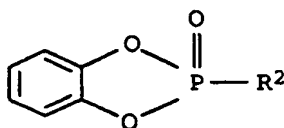
Besonders geeignet sind dabei cyclische Phosphonate wie z.B.



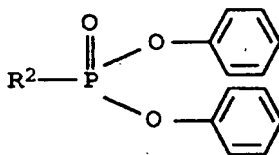
mit $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ und C_6H_5 , die sich vom Pentaerythrit ableiten, oder



mit $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ und C_6H_5 , die sich vom Neopentylglykol ableiten, oder



mit $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ und C_6H_5 , die sich vom Brenzkatechin ableiten, aber auch



mit $\text{R}^2 =$ einem unsubstituierten oder auch substituierten Phenylrest.

Die Phosphorsäureester können erfindungsgemäß allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Ebenso können die Phosphonsäureester erfindungsgemäß allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, Mischungen aus einem oder mehreren Phosphorsäureestern mit einem oder mehreren Phosphonsäureestern erfindungsgemäß als Flamm-
schutzmittel für TPU einzusetzen. Üblicherweise werden jedoch Phosphorsäureester oder Phosphonsäureester eingesetzt.

In einer besonders vorteilhaften und bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Phosphorsäureester und/oder Phosphonsäureester in Mischung zusammen mit einem oder mehreren Melaminderivaten als Flamm-
schutzmittel für die TPU eingesetzt, wobei dann das Gewichtsverhältnis von Phosphat und/oder Phosphonat zu Melaminderivat vorzugsweise im Bereich von 5:1 bis 1:5 liegt.

Als Melaminderivate kommen dabei vorzugsweise Melamincyanurat, Melaminphosphat, Melaminborat, besonders bevorzugt Melamincyanurat, in Frage. Die geeigneten Melaminderivate können in handelsüblicher Form eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise finden Verbindungen mit einer Korngröße von 90 % kleiner als 10 μm Verwendung.

e) Geeignete Katalysatoren für die Herstellung der TPU, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen Katalysatoren, wie tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche, sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinn-

dialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen der Mischung aus Polyhydroxyverbindung (b) und Kettenverlängerungsmittel (c) eingesetzt.

f) Daneben können den Aufbaukomponenten bei der Herstellung der TPU noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Verstärkungsmittel.

Diese Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe können hierzu in die Aufbaukomponenten oder in die Reaktionsmischung zur Herstellung der TPU eingebracht werden. Nach einer anderen Verfahrensvariante können diese Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (f) mit dem TPU gemischt und anschließend verschmolzen werden oder sie werden direkt der Schmelze einverleibt.

Die verwendbaren Hilfsmittel oder Zusatzstoffe können der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2 (Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964), dem Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane 1. und 2. Auflage (Carl Hanser Verlag, 1966 bzw. 1983) oder der DE-A 29 01 774 entnommen werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen TPU werden die Aufbaukomponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) in Gegenwart der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel (d) und von Katalysatoren (e) und gegebenenfalls Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) zur Summe der Hydroxylgruppen der Komponenten (b) und (c) 0,95 bis 1,10:1, vorzugsweise 0,98 bis 1,08:1 und insbesondere ungefähr 1,0 bis 1,05:1 beträgt.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß selbstverlöschende TPU hergestellt, bei denen das TPU ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 100 000, bevorzugt von mindestens 400 000 und insbesondere größer als 600 000 aufweist. Die Obergrenze für das Molekulargewicht der TPU wird in aller Regel durch die Verarbeitbarkeit wie auch das gewünschte Eigenschaftsspektrum bestimmt. Üblicherweise liegt das mittlere Molekulargewicht der TPU erfindungsgemäß nicht über etwa 800 000. Bei den vorstehend für das TPU wie auch für die Aufbaukomponenten (a) und (b) angegebenen mittleren Molekulargewichten handelt es sich um die mittels Gelpermeationschromatographie bestimmten Gewichtsmittel.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäß flammfest ausgerüstete TPU auf Polyester-Basis, d.h. auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer Polyadditionsprodukte aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten (a), höhermolekularen Polyesterolen (b) und Kettenverlängerern (c), erwiesen.

Die erfindungsgemäßen selbstverlöschenden TPU enthalten üblicherweise, jeweils bezogen auf die Mischung aus TPU und Flammenschutzmittel, etwa 35 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, an TPU und an Flammenschutzmittel 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, der organischen Phosphate und/oder organischen Phosphonate sowie gegebenenfalls 0 bis 50 Gew.-% an Melaminderivaten. Wenn Melaminderivate für die erfindungsgemäße Flammfestausrüstung der TPU mitverwendet werden, werden sie in der Regel in Mengen von wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Mischung von TPU und Flammenschutzmittel, eingesetzt.

Gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen selbstverlöschenden TPU neben den Flammenschutzmitteln noch enthaltene weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (f) werden in den für diese Stoffe üblichen und bekannten wirksamen Mengen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen TPU-Formmassen sind selbstverlöschend, tropfen nicht bzw. nicht brennend ab und weisen gute mechanische und Verarbeitungseigenschaften auf.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Die jeweils verwendeten Flammenschutzmittel, deren Einsatzmengen sowie die Eigenschaften der hergestellten TPU sind aus der Tabelle ersichtlich.

Vergleichsbeispiel

Es wurde ein TPU-Formkörper aus Polyoxytetramethylenglycol (PTHF) mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 1000, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 bei einer Temperatur von ca. 180 °C nach dem Bandverfahren mit einer Härte von Shore A 85 ohne Einsatz von Flammenschutzmittel hergestellt und seine Eigenschaften bestimmt.

Beispiele 1 - 7

TPU wurde wie im Vergleichsbeispiel beschrieben hergestellt, wobei aber - wie in der Tabelle angegeben - Melamincyanurat, Phosphorsäure-1,3-Phenylen-tetraxylenylester (Produkt 1), Phosphorsäure-

1,3-Phenylen-tetraphenylester (Produkt 2) bzw. Phosphorsäure-1,3-Phenylen-tetraphenylester-Oligomeres (mittlerer Oligomerisierungsgrad $n = 3$) (Produkt 3) als Flammschutzmittel verwendet wurden. Die in der Tabelle angeführten Gew.-% beziehen sich auf die Gesamt-Mischung.

Tabelle

Bsp	Melamin-Cyanurat (Gew.-%)	Produkt 1 (Gew.-%)	Produkt 2 (Gew.-%)	Produkt 3 (Gew.-%)	ZF	Abrieb (mm ³)	Brennt
1	25,00	4,00	-	-	25	53	VO
2	25,00	4,75	-	-	26	51	VO
3	25,00	5,00	-	-	30	48	VO
4	25,00	6,00	-	-	26	73	V1
5	25,00	10,00	-	-	18	-	i.O.*
6	25,00	-	7,50	-	35	40	VO
7	25,00	-	-	7,50	35	34	i.O.*
Vergl Bsp	-	-	-	-	50	35	nicht

Abrieb: nach DIN 53 516

ZF: Zugfestigkeit in N/mm²

Brenntest nach -UL94V-Prüfung gemäß Underwriters Laboratories UL94 Flammability-Test:

VO = sehr gut

V1 = gut

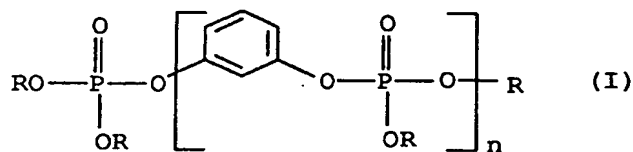
nicht = nicht klassifiziert

* i.O.: Probe wurde im Handbrenntest geprüft und zeigte ein Verhalten entsprechend VO - V1.

Die erfindungsgemäßen TPU zeigten alle ein gutes Verhalten im Brenntest bei zufriedenstellenden mechanischen Eigenschaften.

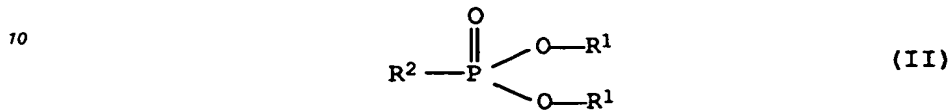
Patentansprüche

1. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane, enthaltend mindestens ein Flammschutzmittel sowie gegebenenfalls weitere an sich übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in wirksamen Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammschutzmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der organischen Phosphate und der organischen Phosphonate enthalten ist.
2. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzmittel zusätzlich zu den organischen Phosphaten und/oder organischen Phosphonaten noch mindestens ein Melaminderivat, insbesondere ein Melamincyanurat, enthalten.
3. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzmittel mindestens ein organisches Phosphat der allgemeinen Formel (I)



enthalten, wobei R für gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen steht und $n = 1$ bis 15 bedeutet.

4. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzmittel solche organischen Phosphate der allgemeinen Formel (I) enthalten, in denen R = Phenyl oder alkyl-substituiertes Phenyl ist.
5. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzmittel mindestens ein organisches Phosphonat der allgemeinen Formel (II)



- enthalten, wobei
- R¹: für gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen steht, wobei die beiden Reste R¹ auch cyclisch miteinander verknüpft sein können und
- R²: für einen, gegebenenfalls substituierten, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest steht.
6. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem thermoplastischen Polyurethan um ein Polyadditionsprodukt aus einem oder mehreren Diisocyanaten, einem oder mehreren höhermolekularen Polyesterdiolen sowie einem oder mehreren niedermolekularen Diolen als Kettenverlängerer handelt.
7. Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie jeweils bezogen auf die Mischung aus thermoplastischem Polyurethan und Flammschutzmittel, 35 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, an dem thermoplastischen Polyurethan und an Flammschutzmittel 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, der organischen Phosphate und/oder organischen Phosphonate sowie 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, der Melaminderivate enthalten:
8. Verfahren zur Herstellung von selbstverlöschenden thermoplastischen Polyurethanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 durch Umsetzung von
- a) organischen und/oder modifizierten organischen Diisocyanaten mit
 - b) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls
 - c) Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart
 - d) mindestens eines Flammschutzmittels,
 - e) mindestens eines Katalysators sowie gegebenenfalls
 - f) weiterer Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffe,
- dadurch gekennzeichnet, daß als Flammschutzmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der organischen Phosphate und der organischen Phosphonate eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammschutzmittel zusätzlich zu den organischen Phosphaten und/oder organischen Phosphonaten noch ein oder mehrere Melaminderivate verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als höhermolekulare Polyhydroxylverbindung (b), Polyesterdiole eingesetzt werden.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 617 079 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94103959.6**

51 Int. Cl.⁵: **C08K 5/521, C08K 5/5333,
C08L 75/04**

22 Anmeldetag: **15.03.94**

30 Priorität: **22.03.93 DE 4309194**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.94 Patentblatt 94/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **28.12.94 Patentblatt 94/52**

71 Anmelder: **Elastogran GmbH
Postfach 1140
D-49440 Lemförde (DE)**

72 Erfinder: **Hackl, Christa
An der Buddemuehle 8
D-49152 Bad Essen (DE)
Erfinder: **Lehrich, Friedhelm, Dr.
Stoltingstrasse 10
D-49448 Lemförde (DE)
Erfinder: **Blittner, Gerhard, Dr.
Lohneufer 36
D-49356 Diepholz (DE)******

74 Vertreter: **Karau, Wolfgang, Dr.
BASF Aktiengesellschaft,
Patentabteilung ZDX - C 6
D-67056 Ludwigshafen (DE)**

54 **Selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane sowie Verfahren zu Ihrer Herstellung.**

57 Die Erfindung betrifft selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane, die als Flammenschutzmittel ein oder mehrere organische Phosphate und/oder ein oder mehrere organische Phosphonate, vorzugsweise in Mischung zusammen mit Melaminderivaten, enthalten.

EP 0 617 079 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 3959

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 134 455 (BASF) * Ansprüche 1,2,5,7,9,10 * * Beispiele 2,3 * ---	1,6-8	C08K5/521 C08K5/5333 C08L75/04
X	EP-A-0 170 206 (IKEDA BUSSAN CO.) * Ansprüche 1-3 * * Seite 10, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 4 * ---	1,8	
X	EP-A-0 316 736 (BAYER) * Ansprüche 1-4 * * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 34 * ---	1,5-8	
A	US-A-4 757 093 (M.A. RICCIARDI ET AL.) * Ansprüche 1-3,10,13 * * Spalte 4, Zeile 57 - Spalte 5, Zeile 41 * ---	1	
A	US-A-4 407 981 (A.M. AARONSON) * Ansprüche 1,2,7 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08K C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 3. November 1994	Prüfer Van Puymbroeck, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

THIS PAGE BLANK (USPTO)